

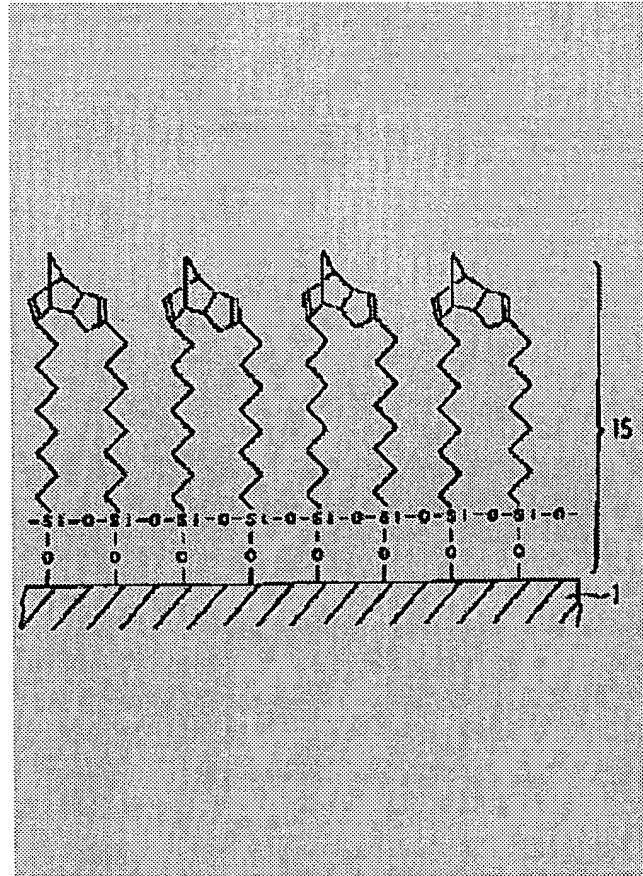
INFORMATION RECORDING MEDIUM, ITS PRODUCTION, AND METHOD FOR USING INFORMATION RECORDING MEDIUM

Patent number: JP6187692
Publication date: 1994-07-08
Inventor: OTAKE TADASHI; others: 02
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- International: G11B11/12; C08J5/18
- european:
Application number: JP19930201494 19930813
Priority number(s):

Abstract of JP6187692

PURPOSE: To obtain an information recording medium in which recording is done by selective opening the rings of constitutional molecules of the medium or by capturing metal ions in the ring-opening part.

CONSTITUTION: In a chemical adsorption film having a dicyclopentadiene skeleton, recording is performed by selectively opening the rings with heat or light or by capturing metal ions after the rings are opened so as to form a metallocene skeleton or a metallocene-like skeleton. Reading of information is performed by distinguishing the difference of skeletons or metal atoms. The chemical adsorption film is made as a monomolecular film 15 so that the information recording layer can be formed to such thickness of an angstrom order.



引 文 献 2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-187692

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 11 B 11/12

9075-5D

C 08 J 5/18

CF J

9267-4F

// G 11 B 9/00

9075-5D

9/10

Z 9075-5D

審査請求 未請求 請求項の数21(全 12 頁)

(21)出願番号

特願平5-201494

(22)出願日

平成5年(1993)8月13日

(31)優先権主張番号 特願平4-226204

(32)優先日 平4(1992)8月25日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大竹 忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

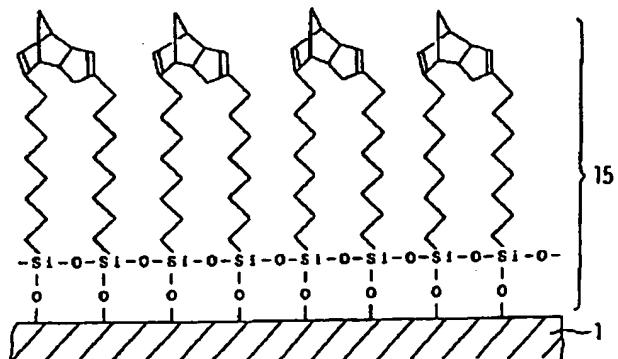
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 情報記録媒体とその製造方法及び情報記録媒体の使用方法

(57)【要約】

【目的】 情報記録媒体の構成分子を選択的開環させることで記録されるか、開環部分に金属イオンを取り込むことにより記録される情報記録媒体とする。

【構成】 ジシクロペンタジエン骨格を有する化学吸着膜において、選択的に熱若しくは光による開環により、若しくは前記開環後金属イオンを取りませメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成することにより記録がなされ、情報の読み出しが骨格の違いの認識若しくは金属原子の認識によりなされる。化学吸着膜は単分子膜15とすることが可能で、オングストロームオーダーの膜厚の情報記録層とすることが可能である。



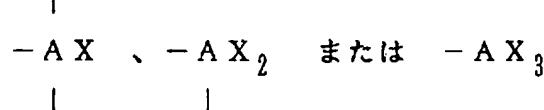
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層が、ジシクロペントジエン骨格を有しており、選択的に前記ジシクロペントジエン骨格を開環させて記録を行うことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】 基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層が、ジシクロペントジエン骨格を有しており、選択的に前記ジシクロペントジエン骨格を開環させた部分に金属イオンを取り込ませてメタロセン骨格を形成させることにより記録を行うことを特徴とする情報記録媒体。

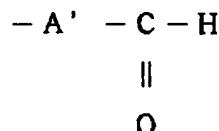
【請求項3】 基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層が、環状骨格を有しており、選択的に前記環状骨格間に金属イオンを取り込ませ、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成することにより記録を行うことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項4】 環状骨格が、シクロペントジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環から選ばれる少なくとも1つ*20



(ただし、AはC、Si、Ge、Sn、TiまたはZr、
Xはハロゲン、イソシアネート基またはアルコキシリル基)

【化2】



(ただし、A'はNまたはO)

情報記録媒体。

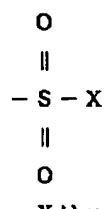
【請求項9】 情報記録層が、単分子膜、単分子累積膜若しくは高分子膜から選ばれる少なくとも1つである請求項7に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項10】 ジシクロペントジエン骨格を含む情報記録層において、熱、若しくは光により選択的に前記ジシクロペントジエン骨格を開環させることにより情報を記録することを特徴とする情報記録媒体の使用方法。

【請求項11】 ジシクロペントジエン骨格を含む情報記録層において、熱、若しくは光により選択的に前記ジシクロペントジエン骨格を開環させ、然る後シクロペントジエンプロトンを引き抜きシクロペントジエナイトイオンとする工程と、金属イオンを前記シクロペントジエナイトイオン間に取り込ませることによりメタロセン骨格を形成させる工程により情報を記録することを特徴とする情報記録媒体の使用方法。

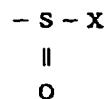
【請求項12】 シクロペントジエン骨格若しくは複素環若しくはベンゼン環を含む有機薄膜を基体上に形成し、前記シクロペントジエン、複素環、ベンゼン環から選ばれる少なくとも2つ間に金属イオンを取り込ませることによりメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成させる工程により情報を記録する情報記録媒体の

【化3】



(ただし、Xはハロゲン)

【化4】



(ただし、Xはハロゲン)

【請求項8】 環状骨格が、ジシクロペントジエン骨格、シクロペントジエン骨格、複素環若しくはベンゼン

3

【請求項13】 請求項11および12に記載の方法を、記録場所と金属の種類を変えて複数回繰り返すことにより多重記録及び／または多値記録する情報記録媒体の使用方法。

【請求項14】 ジシクロペンタジエン骨格の選択的開環を、走査型プローブ電子顕微鏡を用いて行う請求項1または12に記載の情報記録媒体の使用方法。

【請求項15】 シクロペンタジエン骨格とジシクロペンタジエン骨格の光の吸収の差若しくは屈折率の差を検出することにより情報の読み出しを行う情報記録媒体の使用方法。

【請求項16】 シクロペンタジエン骨格の認識若しくはジシクロペンタジエン骨格の認識に、走査型プローブ顕微鏡または電子ビームを用いて行う請求項15に記載の情報記録媒体の使用方法。

【請求項17】 シクロペンタジエン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環とメタロセン若しくは金属原子の光の吸収の差若しくは屈折率の差を検出することにより情報の読み出しを行う情報記録媒体の使用方法。

【請求項18】 メタロセン骨格の認識若しくは金属原子の認識に、走査型プローブ顕微鏡または電子ビームを用いて行う請求項17に記載の情報記録媒体の使用方法。

【請求項19】 ジシクロペンタジエン骨格の選択的な開重合により記録された情報記録媒体の情報の消去を、シクロペンタジエン骨格の環化付加により行う情報記録媒体の使用方法。

【請求項20】 選択的なメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の形成により記録された情報記録媒体の情報の消去を、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の開裂により行う情報記録媒体の使用方法。

【請求項21】 選択的なメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の形成により記録された情報記録媒体の情報の消去を、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を含む部分の除去により行う情報記録媒体の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、情報記録媒体とその製造方法及び情報記録媒体への情報の記録と記録された情報の読み出しと消去の方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の情報記録媒体の例としては、薄膜状の磁気記録用もしくは光磁気記録用の無機磁性材料、光記録用の有機光異性化物質等があった。

【0003】 一方、膜厚がオングストロームオーダーの、若しくはオングストロームオーダーで制御可能な超薄膜として、LB(ラングミュア・プロジェクト)膜が

化能を有する有機物質を用いることにより、光記録能を有する薄膜状記録媒体を製造できる。例えば、スピロピラン誘導体を用いた場合(E. Ando, J. Hibino, T. Hashida and K. Morimoto, Thin Solid Films, 160, 279 (1988))やアゾベンゼン誘導体を用いた場合(H. S. Blair and C. B. McArdle, Polymer, 25, 1347 (1984))等数多く知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無機磁性体材料を用いたこれまでの磁気記録媒体では、膜厚の限界が数百オングストロームであり、これにより用途が限られていた。一方、光異性化有機物質を用いたこれまでの光記録媒体では、膜厚に関してはLB膜の使用により薄くできたが、耐加工性に決定的な課題があり、そのため実用化には程遠いのが現状である。

【0005】 本発明は、前記従来技術の問題を解決するため、膜厚が数ないし数十オングストロームであり、若しくは数ないし数十オングストロームオーダーで制御可能であり、さらに安定かつ耐加工性に優れた情報記録媒体およびその製造方法、さらに情報の記録、読み出し、消去の方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明の第1の情報記録媒体は、基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層がジシクロペンタジエン骨格を有しており、選択的に前記ジシクロペンタジエン骨格を開環させることにより記録を行うことを特徴とする。

【0007】 また、本発明の第2の情報記録媒体は、基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層がジシクロペンタジエン骨格を有しており、選択的に前記ジシクロペンタジエン骨格を開環させた部分に金属イオンを取り込ませてメタロセン骨格を形成させることにより記録を行うことを特徴とする。

【0008】 また、本発明の第3の情報記録媒体は、基体上に情報記録層を設けてなる情報記録媒体において、前記情報記録層が環状骨格を有しており、選択的に前記環状骨格を開環させた部分に金属イオンを取り込ませることによりメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成して記録を行うことを特徴とする。前記において、メタロセン類似骨格を形成する場合は、例えばクロムイオンを用いてベンゼン環2つにサンドイッチ状に取り込ませた場合が該当する。

【0009】 前記構成においては環状骨格が、シクロペンタジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また、前記構成においては情報記録層が、基体と直接若しくは間接的

少なくとも1つの原子を介して化学結合で固定されていることが好ましい。

【0010】また、前記構成においては情報記録層が、単分子膜、単分子累積膜若しくは高分子膜から選ばれる少なくとも1つの膜であることが好ましい。次に本発明の情報記録媒体の製造方法は、一端に前記式(化1)で示される官能基、前記式(化2)で示される官能基、前記式(化3)で示されるハロゲン化スルフォニル基、前記式(化4)で示されるハロゲン化スルフィニル基、シアノ基(-CN)から選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、かつ環状骨格を有する分子を、活性な水素もしくはアルカリ金属を有するか、若しくは付与した基体に接触、反応させ、前記基体上に前記分子を化学結合で固定させる工程を含むことを特徴とする。

【0011】前記構成においては環状骨格が、ジシクロペントアジエン骨格、シクロペントアジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0012】また、前記構成においては情報記録層が、単分子膜、単分子累積膜若しくは高分子膜から選ばれる少なくとも1つの膜であることが好ましい。次に本発明の第1番目の情報記録媒体の使用方法は、ジシクロペントアジエン骨格を含む情報記録層において、熱、若しくは光により選択的に前記ジシクロペントアジエン骨格を開環させる工程により情報を記録することを特徴とする。

【0013】次に本発明の第2番目の情報記録媒体の使用方法は、ジシクロペントアジエン骨格を含む情報記録層において、熱、若しくは光により選択的に前記ジシクロペントアジエン骨格を開環させ、シクロペントアジエンプロトンを引き抜きシクロペントアジエナイトイオンとする工程と、金属イオンを前記ジシクロペントアジエナイトイオン間に取り込ませることによりメタロセン骨格を形成させる工程により情報を記録することを特徴とする。

【0014】次に本発明の第3番目の情報記録媒体の使用方法は、環状骨格間に金属イオンを取り込ませることによりメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成させる工程により情報を記録することを特徴とする。

【0015】前記構成においては環状骨格が、シクロペントアジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また前記構成においては、記録場所と金属の種類を変えて複数回繰り返すことにより多重記録および/若しくは多値記録することが好ましい。

【0016】また前記構成においては、ジシクロペントアジエン骨格の選択的開環を、走査型プローブ電子顕微鏡を用いて行うことが好ましい。また前記構成においては、シクロペントアジエン骨格とジシクロペントアジエン骨格の光の吸収の差若しくは屈折率の差を検出することにより情報の読み出しを行うことが好ましい。

エン骨格、ジシクロペントアジエン骨格、複素環若しくはベンゼン環とメタロセン若しくは金属原子の光の吸収の差若しくは屈折率の差を検出することにより情報の読み出しを行うことが好ましい。

【0018】また前記構成においては、メタロセン骨格の認識若しくは金属原子の認識に、走査型プローブ電子顕微鏡または電子ビームを用いて行うことが好ましい。次に本発明の情報記録媒体の使用方法は、ジシクロペントアジエン骨格の選択的な開重合により記録された情報記録媒体の情報の消去を、シクロペントアジエン骨格の環化付加により行うという構成を備えたものである。

【0019】次に本発明の情報記録媒体の使用方法は、選択的なメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の形成により記録された情報記録媒体の情報の消去を、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の開裂により行うという構成を備えたものである。

【0020】次に本発明の情報記録媒体の使用方法は、選択的なメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格の形成により記録された情報記録媒体の情報の消去を、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を含む部分の除去により行うという構成を備えたものである。

【0021】

【作用】本発明の情報記録媒体は、基体に直接若しくは間接的に共有結合により強固に固定されており、これまでに存在しない強固な超薄膜状情報記録媒体になる。また原理的にオングストロームオーダーの成膜および膜厚制御が可能である。

【0022】本発明の情報記録媒体およびその製造方法および情報記録媒体への情報の記録と記録された情報の読み出しの方法は、化学吸着法により基体上にシクロペントアジエン骨格、複素環、ベンゼン環若しくはジシクロペントアジエン骨格から選ばれる少なくとも1つを有する構成分子からなる情報記録層を設け、その情報記録層において、ジシクロペントアジエン骨格を有する場合にはジシクロペントアジエン骨格の選択的開環により記録が行われ、記録された情報の読み出しは、シクロペントアジエン骨格部分とジシクロペントアジエン骨格部分との光の吸収度差若しくは屈折率差を利用するものである。また、ジシクロペントアジエンを有する場合にはジシクロペントアジエン骨格の選択的開環によりできたシクロペントアジエン環間に、またシクロペントアジエン若しくは複素環若しくはベンゼン環を有する場合にもそれら環間に選択的に金属イオンを取り込ませメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成することにより記録が行われ、記録された情報の読み出しは、メタロセン部分若しくは金属原子の光の吸収度差若しくは屈折率差を利用するものである。

【0023】また、情報の消去方法は、シクロペントアジエン骨格を環化付加する方法(第1の方法)、メタロセ

分の除去による方法（第3の方法）とがある。第2の方法は、塩基による還元的開裂が適当であり、この方法では金属がはずれるだけで、シクロペントジエン骨格は残り、再度記録が行える。第3の方法では、メタロセンを含む部分を取り去ってしまうので、再度の記録はできなくなる。

【0024】なお、ジシクロペントジエン骨格は、近接した2つのシクロペントジエンがDiels-Alder反応により環化付加して形成されるもので、室温では安定である。ジシクロペントジエン骨格を有する情報記録層の形成方法としては、ジシクロペントジエン誘導体を材料に用いるか、シクロペントジエン誘導体を用いて、上記の環化付加を経てジシクロペントジエン骨格を導入する方法があるが、何れを利用してもよい。

【0025】ジシクロペントジエン骨格を開環させる手段としては、熱、若しくは光が適当である。熱源若しくは光源としては、絞り径が小さくエネルギーの大きなものが好ましいので例えば半導体レーザーを用いるのがよい。なお、半導体レーザーは、情報の読み出しにも利用できる。

【0026】また、ジシクロペントジエン骨格の開環および情報の読み出しの際、走査型プローブ顕微鏡等を用いると、正に分子、原子レベルの記録および読み出しが可能になる。

【0027】メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を形成させる際に用いる金属イオンとしては、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Os、Ru、Vイオン等が挙げられるが、これらに限られないこと勿論である。なお、以上の中では、Fe、Ru、Osが、形成されたメタロセンの安定性の点で好ましい。

【0028】さらに、本発明の第2および第3の情報記録媒体は、金属イオンを変えて同様の記録工程を繰り返すことにより原理的に多重記録及び／または多値記録媒体となり得る。ただし記録層にジシクロペントジエン骨格を用いる場合には、ジシクロペントジエンの開環には充分でかつ既にできているメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格を分解しない程度のエネルギーの熱若しくは光を与えるということが必要である。一方、読み出し時には、メタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格、または金属の種類を識別できるようにするか、または異なるメタロセン若しくはメタロセン類似骨格、または異なる金属を識別できるようにすればよい。そのためには、それぞれの光の吸収度差若しくは屈折率差を利用するのが適当である。

【0029】基体上の情報記録層としては、シクロペントジエン骨格若しくは複素環若しくはベンゼン環若しくはジシクロペントジエン骨格を有する有機高分子膜若しくは有機薄膜が適当であるが、これらに限られないことは勿論である。また、シクロペントジエン骨格を有する

する場合も勿論含まれるし、複素環若しくはベンゼン環においても同様に、ある基の一部分として複素環若しくはベンゼン環が含まれている場合を含んでいる。ただ、シクロペントジエン骨格若しくは複素環若しくはベンゼン環若しくはジシクロペントジエン骨格の密度の点および膜の薄さの点からいえば、単分子膜若しくは数層の単分子累積膜が好ましい。さらに成膜後の耐加工性を含めての耐久性を考えると、化学吸着单分子膜若しくは化学吸着单分子累積膜が適当である。化学吸着单分子累積膜を利用する場合には、各層毎に異なるメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格をつくってもよいし、層内でも異なるメタロセン骨格若しくはメタロセン類似骨格をつくり、さらにその様な混在の層を積層するのもよい。これにより、何れにしろ1スポットへの複数ビットの高密度記録が可能となる。

【0030】また、本発明の第1の情報記録媒体は、物理的に加えるものおよび取り去るものなく記録と消去が行えるので、記録および消去が何度も行なえる。この場合、記録はジシクロペントジエンの開環によって行い、記録の消去はジシクロペントジエンの環化付加によって行う。

【0031】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。化学吸着法の基本的技術は、例えばジャーナルオブケミカルソサイアティー第102巻92ページ（J. Sagiv et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 102 (1980)）やラングミュール第6巻851ページ（K. Ogawa et al., Langmuir, 6, 851 (1990)）等に掲載されている。この化学吸着法は、クロロシリル基を有する化学吸着剤と呼ばれる分子を、その表面に水酸基等を有する基体上に脱塩化水素反応を経て固定させる方法である。

【0032】化学吸着膜を形成させる際、分子を基体に固定させる官能基としては、前記式（化1）で示される官能基、前記式（化2）で示される官能基、前記式（化3）で示されるハロゲン化スルフォニル基、前記式（化4）で示されるハロゲン化スルフィニル基、シアノ基（-CN）から選ばれる少なくとも1つの官能基が挙げられるが、本発明はこれらに限られるものではないことは勿論である。ただし、ここでいうハロゲンはCl、Br、若しくはIが挙げられるが、BrやIであっても同様な化学吸着单分子膜および化学吸着单分子累積膜を得られるが、反応性の点ではClが好ましい。

【0033】また、前記の化学吸着膜を固定する先の基体としては、その表面に水酸基、カルボキシル基、スルファン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基、第四級アンモニウム基、第四級ホスフォニウム基、チオール基、アミノ基から選ばれる少なくとも1つの官能基

基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基、第四級アンモニウム基、第四級ホスフォニウム基、チオール基、アミノ基から選ばれる少なくとも1つの官能基のHがアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属で置換された官能基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有するもの、および前記した官能基を有する基体上に既に固定され、かつ前記した官能基を膜上に有している化学吸着膜が挙げられるが、これらに限定されることは勿論である。

【0034】なお、前記した官能基が基体表面にないか、若しくは少ない場合にはUV照射、酸化剤処理等を行って表面改質を施し、前記官能基を作り出すか若しくは増やしてやると効果的である。

【0035】また、前記化学吸着膜を前記基体上に固定させる方法として、液体状及び／または気体状の前記化学吸着剤及び／または前記化学吸着剤を溶解させた溶液に基体を接触させる方法が挙げられるが、これらに限定されることは勿論である。

【0036】ここで溶液として供する場合、用いる溶媒としては、活性な水素が含まれていない分子から成るのが適当である。例えば、化学吸着剤が長鎖のアルキル基を有する場合には、炭化水素類とハロゲン化炭素類等の混合溶媒を、カルボニル基を有する場合には、ハロゲン化炭化水素類や芳香族類等を用いるのが適当であるが、これらに限定されることは勿論である。

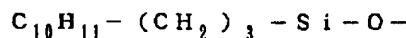
【0037】化学吸着膜を基体上に固定させた後には、未反応の分子を除去する工程を加える方が単分子膜および单分子累積膜を作成し易いので好ましい。その洗浄除去の際用いる溶媒としては、非プロトン系溶媒が好ましい。例えば、ハロゲン化炭素類、エーテル類、ラクトン類、エステル類、ニトリル類、アミド類等が挙げられるが、これらに限定されることは勿論である。

【0038】以下に、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の例に限定されるものではない。(実施例1)はじめに、吸着溶液Aを調製した。

【0039】ヘキサデカンと四塩化炭素とクロロホルムを重量比で80:12:8の割合で混合した混合溶媒に化学吸着剤である(3-ジシクロペントジエニルプロピル)トリクロロシランを約1重量%の濃度で溶かして調製し、これを吸着溶液Aとした。図1に示すように、基板1としてガラス基板を用い、有機溶剤で洗浄、乾燥させた後、吸着溶液Aに3時間浸漬させた。なお基板1には水酸基(-OH)が存在している。この処理により、まず下記式(化5)という結合ができる、化学吸着膜前駆体がガラス基板1上に形成できた。

【0040】

【化5】



(ただし、 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ はジシクロペントジエニル基)

【0041】次に15分間の非水系溶媒のクロロホルム洗浄と15分間の水洗を行うと、図2に示したような、10化学吸着单分子膜2が形成された。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0042】なお、これはフーリエ変換赤外吸収スペクトラル(FTIR)測定で2925、2855(帰属: $-\text{CH}_2-$)、1650(帰属: $\text{C}=\text{C}$)、1465(帰属: $-\text{CH}_2-$)、1080(帰属: Si-O) cm^{-1} にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認した。

【0043】この化学吸着单分子膜1を有するガラス基板をデカリンに浸漬し、赤外線レーザーで、ある一部分のみを約190℃に1時間加熱した後、デカリン中へNaHを加え、その後無水FeCl₂を加えた。

【0044】上記処理の後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を行うと、図3に示した赤外線レーザー照射部のみフェロセン骨格に変化した、化学吸着单分子膜3が形成された。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0045】なお、これはFTIR測定で1650 cm^{-1} のシグナルは消失し、新たに815(帰属:フェロセン骨格) cm^{-1} にこの構造に特徴的なシグナルを得たこと、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の存在を確認できることで確認した。このことは、レーザー照射部にフェロセンとして信号を記録できることを示している。

【0046】(実施例2)実施例1で作成した化学吸着单分子膜2を有するガラス基板を、デカリンに浸漬し、赤外線レーザーでフェロセン骨格のない、つまり未変換のジシクロペントジエン骨格の部分のみを約190℃に1時間加熱した後、デカリン中へNaHを加え、その後無水RuCl₂を加えた。

【0047】上記処理の後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を行うと、図4に示したフェロセン骨格とルテノセン骨格が混在したような、化学吸着单分子膜4が形成された。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0048】なお、これはFTIR測定で821 cm^{-1} のシグナルが新たに現れ、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の他に新たにRu原子の存在を確認できることで確認した。このことは、821 cm^{-1} および815 cm^{-1} の光で記録された情報を識別して読み出

11

【0049】(実施例3)実施例2で作成した化学吸着单分子膜4の表面を、走査型プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡(AFM)でエタノール中で観測した。実施例1および2で赤外線レーザーを照射した部分について観測を行った。すると、それぞれの場所で膜の表面に凸凹がはっきりと観測でき、注目すべきは凸凹の高さが3種類あるということであった。このことは、以下のように解釈した。

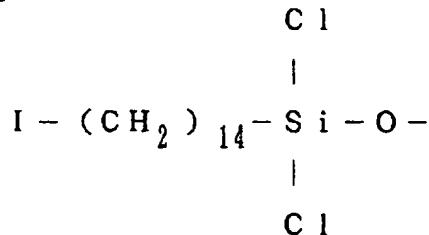
【0050】つまり、反応の結果できたメタロセンが2種類あり、加えて未反応のジシクロペニタジエン骨格のままの所があるため、3種類の凸凹が観測されたと考えられる。

【0051】(実施例4)はじめに、吸着溶液Bを調製した。ヘキサデカンと四塩化炭素とクロロホルムを重量比で80:12:8の割合で混合した混合溶媒に化学吸着剤である1,4-ヨードテトラデシルトリクロロシリランを約1重量%の濃度で溶かして調製し、これを吸着溶液Bとした。

【0052】基板としてガラス基板を用い、有機溶剤で洗浄、乾燥させた後、吸着溶液Bに3時間浸漬させた。この処理により、まず下記式(化6)という結合ができ、化学吸着膜前駆体がガラス基板上に形成できた。

【0053】

【化6】



【0054】次に15分間の非水系溶媒のクロロホルム洗浄と15分間の水洗を行うと、図5に示したような、化学吸着单分子膜5が形成できた。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0055】なお、これはFTIR測定で2925、2855(帰属:-CH₂-)、1465(帰属:-CH₂-)、1080(帰属:Si-O)cm⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認した。*

*【0056】この化学吸着单分子膜4を有するガラス基板を窒素下で乾燥THFに浸漬し、そこへシクロペニタジエンドナトリウムを加え30分間反応させた。この反応により、シクロペニタジエン骨格が膜上に導入でき、これは室温で直ちに2つの隣接するシクロペニタジエン骨格が環化付加しシクロペニタジエン骨格を形成し、図6に示したような化学吸着单分子膜6が形成された。

【0057】なお、これはFTIR測定で新たに1650(帰属:C=C)cm⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認した。このことは、1650cm⁻¹の光で記録された情報の読み出しができるこことを示している。

【0058】この化学吸着单分子膜5を有するガラス基板をデカリソに浸漬し、赤外線レーザーである一部分のみを約190℃に1時間加熱した後、デカリソ中へNaHを加え、その後無水FeCl₂を加えた。

【0059】上記処理の後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を行うと、図7に示した赤外線レーザー照射部のみフェロセン骨格に変化したような、化学吸着单分子膜7が形成された。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

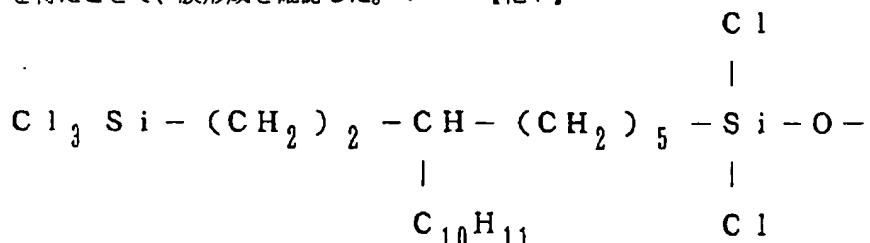
【0060】なお、これはFTIR測定で815(帰属:フェロセン骨格)cm⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たこと、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の存在を確認できたことで確認した。このことは、815cm⁻¹の光で記録された情報を読み出せるこことを示している。

【0061】(実施例5)はじめに、吸着溶液Cを調製した。ヘキサデカンと四塩化炭素とクロロホルムを重量比で80:12:8の割合で混合した混合溶媒に化学吸着剤である6-ジシクロペニタジエニル-1,8-ジ(トリクロロシリル)オクタンを約1重量%の濃度で溶かして調製し、これを吸着溶液Cとした。

【0062】基板としてガラス基板を用い、有機溶剤で洗浄、乾燥させた後、吸着溶液Cに3時間浸漬させた。この処理により、まず下記式(化7)という結合ができる、化学吸着膜前駆体がガラス基板上に形成できた。

【0063】

【化7】



【0064】次に15分間の非水系溶媒のクロロホルム

化学吸着单分子膜8が形成された。この单分子膜は、強

13

【0065】なお、これはFTIR測定で2925、2855(帰属： $-CH_2-$)、1650(帰属：C=C)、1465(帰属： $-CH_2-$)、1080(帰属：Si-O) cm^{-1} にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認した。

【0066】こうして作成した化学吸着单分子膜7を有するガラス基板を、デカリニンに浸漬し、約190℃に1時間加熱した後、デカリニン中へNaHを加え、その後FeCl₂を加えた。

【0067】上記の処理後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を経ると、図9に示したフェロセン骨格を有する化学吸着单分子膜9が形成された。この单分子膜は強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0068】なお、これはFTIR測定で、1650 cm^{-1} のシグナルが消失し、また新たに815(帰属：フェロセン骨格) cm^{-1} にこの構造に特徴的なシグナルを得たこと、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の存在を確認できたことでフェロセン骨格形成を確認できた。

【0069】次に、この化学吸着单分子膜8を有するガラス基板を同様にして吸着溶液Cに3時間浸漬させ、その後洗浄を経ることにより図10に示すような化学吸着单分子累積膜10をガラス基板上に形成した。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0070】なお、これはFTIR測定で2925、2855(帰属： $-CH_2-$)、1465(帰属： $-CH_2-$)、1080(帰属：Si-O) cm^{-1} のシグナルが約2倍になっていることにより、膜形成を確認した。

【0071】こうして作成した化学吸着单分子累積膜10を有するガラス基板を、デカリニンに浸漬し、約190℃に1時間加熱した後、デカリニン中へNaHを加え、その後RuCl₂を加えた。

【0072】上記の処理後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を経ると、図11に示したルテノセン骨格を有する化学吸着单分子累積膜11が形成された。こ*

14

*の单分子累積膜は強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0073】なお、これはFTIR測定で、1650 cm^{-1} のシグナルが消失し、また821(帰属：ルテノセン骨格) cm^{-1} のシグナルが新たに現れ、またX線光電子分光(XPS)測定でRu原子の存在を確認できたことでルテノセン骨格形成を確認できた。このことは、821 cm^{-1} および815 cm^{-1} の光で記録された情報を識別して読み出せる事を示している。

【0074】(実施例6) 実施例4で作成した化学吸着单分子膜7を有するガラス基板1を氷冷させた塩化メチレンに浸漬させ、そこへエチルアミンを加えた。3分後、粉末リチウムを加え10分間放置した。メタノールでクウェンチ後、10分間のクロロホルム洗浄と10分間の水洗を経ると図12に示したような化学吸着单分子膜12が形成された。この单分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0075】なお、これはFTIR測定で、815 cm^{-1} のシグナルが消失しており、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の存在が確認できなかったことから、フェロセン骨格の消失を確認した。すなわち、815 cm^{-1} の光を用いることで、記録された情報を読み出しが可能なことが確認でき、また、この方法で記録された情報の消去も可能なことも示している。

【0076】(実施例7) はじめに、吸着溶液Dを調製した。ヘキサデカンと四塩化炭素とクロロホルムを重量比で80:12:8の割合で混合した混合溶媒に化学吸着剤である(3-シクロペントジエニルプロピル)トリクロロシランを約1重量%の濃度で溶かして調製し、これを吸着溶液Dとした。

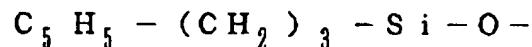
【0077】基板としてガラス基板を用い、有機溶剤で洗浄、乾燥させた後、吸着溶液Dに3時間浸漬させた。この処理により、まず下記式(化8)という結合ができる、化学吸着膜前駆体がガラス基板上に形成できた。

【0078】

【化8】

C 1

|



|

C 1

(ただし、 C_5H_5 はシクロペントジエニル基)

【0079】次に15分間の非水系溶媒のクロロホルム洗浄と15分間の水洗を行うと、図13に示したような、化学吸着单分子膜13が形成された。この单分子膜

いた。

【0080】なお、これはFTIR測定で2925、2855(帰属： $-CH_2-$)、1650(帰属：C=

属: S i - O) c m⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認できた。

【0081】この化学吸着単分子膜12を有するガラス基板をデカリンに浸漬し、その中へNaHを加え、その後無水FeCl₂を加えた。上記処理の後、10分間のヘキサン洗浄と10分間の水洗を行うと、図14に示したフェロセン骨格に変化した、化学吸着単分子膜14が形成された。この単分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0082】また、これはFTIR測定で1650 c m⁻¹のシグナルは消失し、新たに815(帰属: フェロセン骨格) c m⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たこと、またX線光電子分光(XPS)測定でFe原子の存在を確認できたことで確認できた。このことは、815 c m⁻¹の光で記録された情報を読み出せる事を示している。

【0083】(実施例8)はじめに、吸着溶液Eを調製した。ヘキサデカンと四塩化炭素とクロロホルムを重量比で80:12:8の割合で混合した混合溶媒に化学吸着剤である(8-ジシクロペニタジエニルオクチル)トリクロロシランを約1重量%の濃度で溶かして調製し、これを吸着溶液Eとした。次に図1に示すような親水性基板としてガラス基板1を用い、有機溶剤で洗浄した後、吸着溶液Eに3時間浸漬させた。次に15分間の非水系溶媒のクロロホルム洗浄と15分間の水洗を行い、その後窒素気流下100°Cで20分間加熱すると、図15に示したような、化学吸着単分子膜15が形成された。この単分子膜は、強固に基板と固定されており、かつ撥水性に富んでいた。

【0084】なお、これはFTIR測定で2925、2855(帰属:-CH₂-)、1650(帰属:C=C)、1465(帰属:-CH₂-)、1080(帰属:S i - O) c m⁻¹にこの構造に特徴的なシグナルを得たことで、膜形成を確認した。

【0085】この化学吸着単分子膜15を有するガラス基板1のちょうど半分を、赤外線レーザーで約190°Cに5分間加熱した後、再度FTIRで測定した。その結果、1660、1610 c m⁻¹に芳香族性の骨格振動に帰属できるシグナルがみられ、1650 c m⁻¹のシグナルは45%に減少していた。

【0086】このことにより、はじめできていたジシクロペニタジエン骨格が、レーザーを照射することにより、開重合しシクロペニタジエン環を生じたことが確認できた。つまり、図16に示すような化学吸着単分子膜16が形成されたことがわかった。

【0087】また、これを5、10、30、60日後に再度FTIR測定して変化を追跡したが、全く変化はみられなかった。次に、これを赤外線レーザーで70°Cで2分間加熱した後、再度FTIR測定をおこなった。

シグナルは消失し、1650 c m⁻¹のシグナルの強度が膜作成時の測定の強度に回復していたことを確認した。なお、実施例1から8で用いた官能基以外の官能基を用いた場合においても同様に情報記録層が形成できたことが確認されている。

【0089】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、より薄く、より強度の高い高密度多重記録を可能とする情報記録媒体を提供できる。また、実用の面を考えると先端技術の分野でその利用価値たるもの図り知れない。従来の情報記録媒体に置き変わり、優れた特性を発揮できる用途に叶う情報記録媒体を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の基板の要部拡大図

【図2】本発明の実施例1の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図3】本発明の実施例1の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図4】本発明の実施例2の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図5】本発明の実施例4の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図6】本発明の実施例4の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図7】本発明の実施例4の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図8】本発明の実施例5の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図9】本発明の実施例5の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図10】本発明の実施例5の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図11】本発明の実施例5の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図12】本発明の実施例6の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図13】本発明の実施例7の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図14】本発明の実施例7の化学吸着単分子膜の要部拡大図

【図15】本発明の実施例8の化学吸着単分子膜の要部拡大図

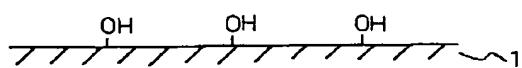
【図16】本発明の実施例8の化学吸着単分子膜のレーザー照射後の要部拡大図

【符号の説明】

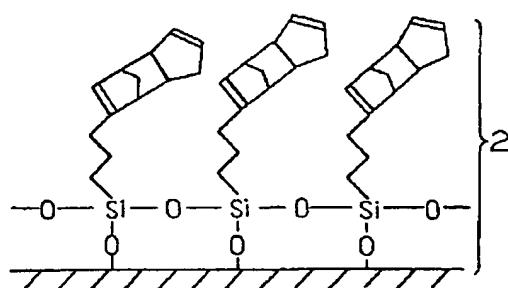
1 ガラス基板

2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14,
15, 16 化学吸着単分子膜

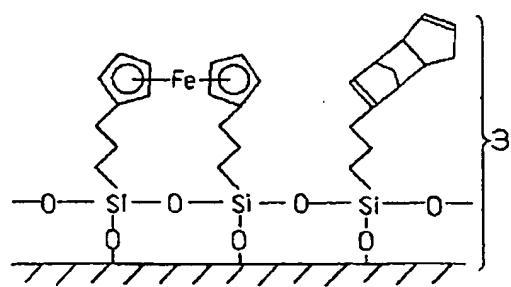
【図1】



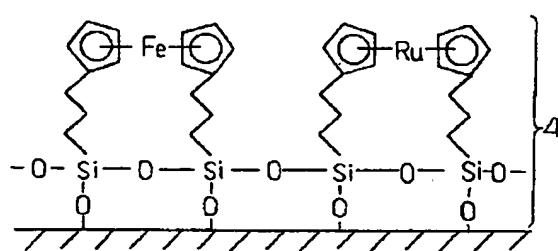
【図2】



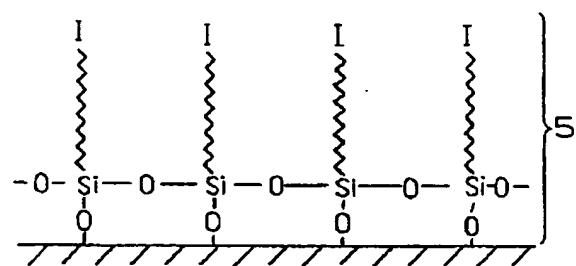
【図3】



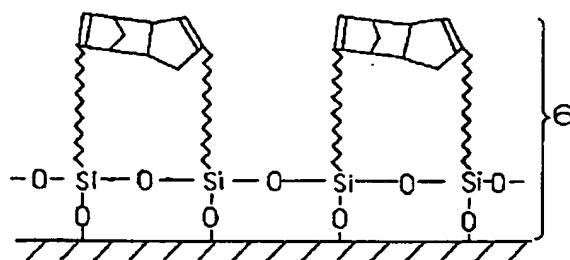
【図4】



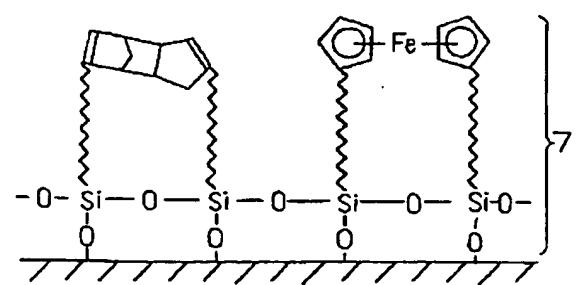
【図5】



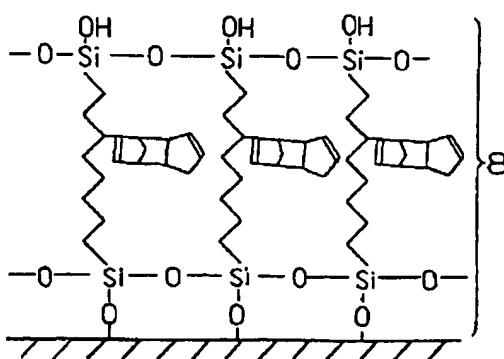
【図6】



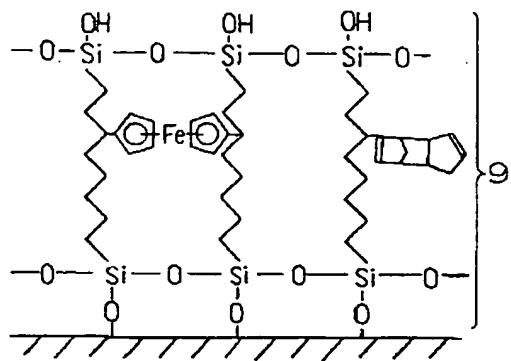
【図7】



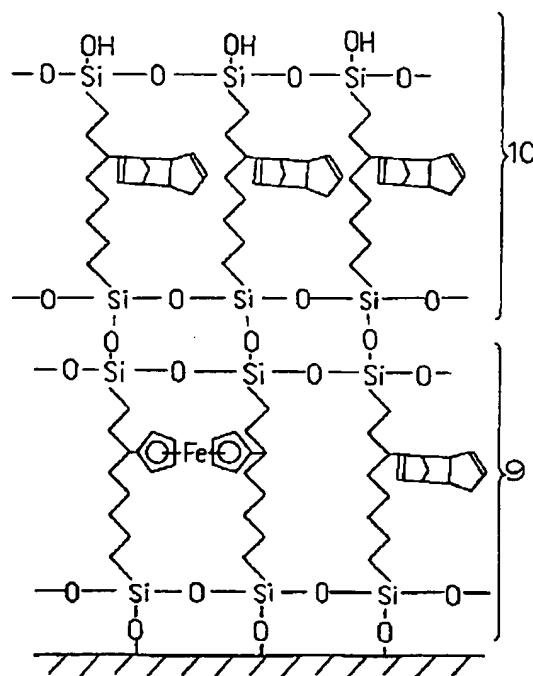
【図8】



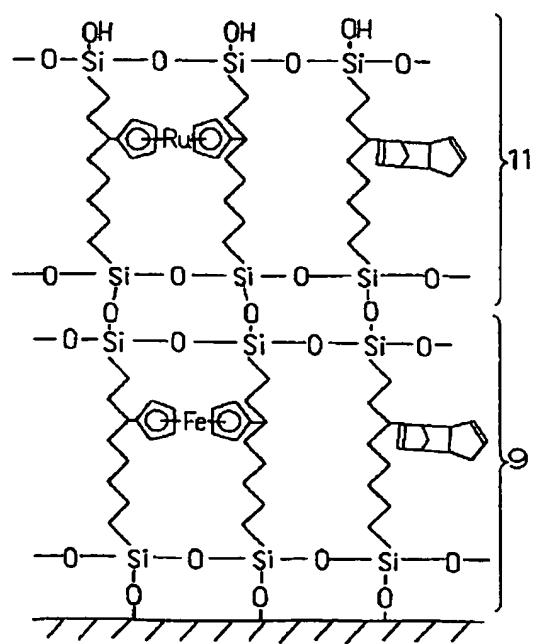
【図9】



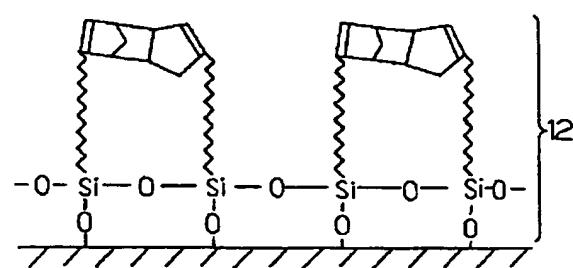
【図10】



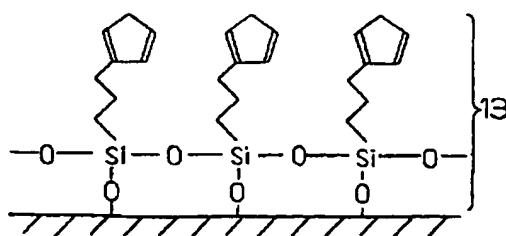
【図11】



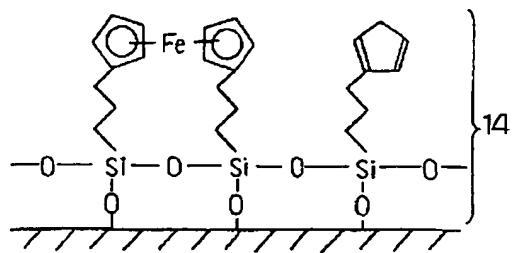
【図12】



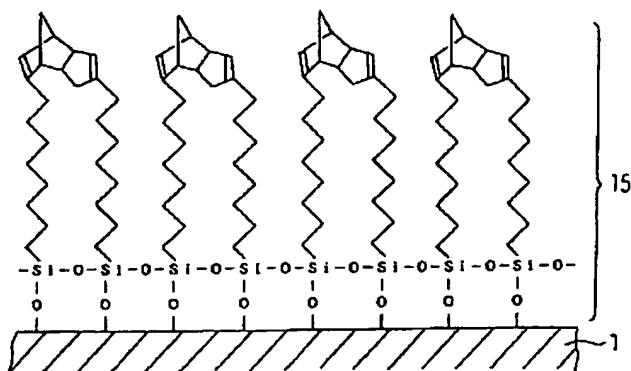
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

